

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-048811

(43)Date of publication of application : 18.02.2000

(51)Int.Cl.

H01M 4/02
C01B 31/04
C10C 3/02
C10C 3/10
H01M 4/04
H01M 4/58
H01M 10/40

(21)Application number : 11-138272

(71)Applicant : ADCHEMCO CORP

(22)Date of filing : 19.05.1999

(72)Inventor : SHIODE TETSUO
MOGI YASUHIRO
MOROTOMI HIDETOSHI
OKAMOTO HIROKI

(30)Priority

Priority number : 10143388 Priority date : 25.05.1998 Priority country : JP

(54) LITHIUM ION SECONDARY BATTERY NEGATIVE ELECTRODE MATERIAL,
MANUFACTURE THEREOF AND THE BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a carbonaceous material which has higher density and a higher capacity than the carbonaceous, and has a flat discharge electric potential, and further is superior in a cycle characteristic in the case of using it as a negative electrode material for a lithium ion secondary battery, and provide a lithium ion secondary battery which is superior in a characteristic with the use of this material.

SOLUTION: This is a lithium ion secondary battery negative electrode material which is composed of graphitization powder obtained by adding a carbonaceous material that is composed of pitch, resin or heat treated material thereof to an aluminum compound, and applying thereto carbonization/graphitization treatment. The graphitization powder has respective values: $d \leq 0.377$ nm, $L_c \geq 30$ nm, $L_a \geq 30$ nm which are crystal ization data according to a X-ray diffraction.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

BEST AVAILABLE COPY

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-48811

(P2000-48811A)

(43) 公開日 平成12年2月18日 (2000.2.18)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード(参考)
H 0 1 M 4/02		H 0 1 M 4/02	D
C 0 1 B 31/04	1 0 1	C 0 1 B 31/04	1 0 1 B
C 1 0 C 3/02		C 1 0 C 3/02	E
			3/10
H 0 1 M 4/04		H 0 1 M 4/04	A
審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 7 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願平11-138272	(71) 出願人	591067794 アドケムコ株式会社 東京都千代田区九段北四丁目1番3号
(22) 出願日	平成11年5月19日 (1999.5.19)	(72) 発明者	塩出 哲夫 東京都千代田区九段北四丁目1-3 アドケムコ株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平10-143388	(72) 発明者	茂木 康弘 東京都千代田区九段北四丁目1-3 アドケムコ株式会社内
(32) 優先日	平成10年5月25日 (1998.5.25)	(74) 代理人	100098707 弁理士 近藤 利英子 (外1名)
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 リチウムイオン二次電池負極用材料、該材料の製造方法及び電池

(57) 【要約】

【課題】 リチウムイオン二次電池の負極材とした場合に、炭素質よりも高密度で高容量で、しかも放電電位が平坦であり、更にサイクル特性に優れた炭素質材料の提供、及び該材料を用いた優れた特性のリチウムイオン二次電池の提供。

【解決手段】 ビッチ或いは樹脂、又は、それらの熱処理物からなる炭素質原料にアルミニウム化合物を添加し、更に炭化・黒鉛化処理をして得られる黒鉛化粉末からなるリチウムイオン二次電池負極用材料であって、上記黒鉛化粉末が、X線回折による結晶データで、 $d \leq 0.337 \text{ nm}$ 、 $L_c \geq 30 \text{ nm}$ 、 $L_a \geq 30 \text{ nm}$ の各値を示すリチウムイオン二次電池負極用材料、該材料の製造方法及びリチウムイオン二次電池。

COPY

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ビッチ或いは樹脂、又は、それらの熱処理物からなる炭素原料にアルミニウム化合物を添加し、更に炭化・黒鉛化処理をして得られる黒鉛化粉末からなるリチウムイオン二次電池負極用材料であって、上記黒鉛化粉末が、X線回折による結晶データで、 $d \leq 0.337 \text{ nm}$ 、 $L_c \geq 30 \text{ nm}$ 、 $L_a \geq 30 \text{ nm}$ の各値を示すことを特徴とするリチウムイオン二次電池負極用材料。

【請求項2】 黒鉛化粉末中におけるアルミニウムの含有量が10重量%以下である請求項1に記載のリチウムイオン二次電池用負極材料。

【請求項3】 請求項1又は請求項2に記載のリチウムイオン二次電池負極用材料の製造方法であって、ビッチ或いは樹脂、又は、それらの熱処理物からなる炭素原料に、該炭素原料に対してアルミニウム換算で0.1重量%以上30重量%以下となるようにアルミニウム化合物を添加した後、該炭素原料を不活性雰囲気中で炭化・黒鉛化をすることを特徴とするリチウムイオン二次電池負極用材料の製造方法。

【請求項4】 請求項1又は請求項2に記載のリチウムイオン二次電池負極用材料を負極の構成要素としたことを特徴とするリチウムイオン二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術分野】 本発明は、リチウムイオン二次電池負極用材料、該材料の製造方法及び該材料を用いたリチウムイオン二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年では電子機器や通信機器の小型化及び軽量化が急速に進んでおり、これらの駆動用電源として好適な二次電池に対しても小型化及び軽量化の要求が強く、例えば、高エネルギー密度で、且つ高電圧を有するリチウムイオン二次電池の提案が種々なされている。リチウムイオン二次電池では、例えば、正極にコバルト酸リチウムを使用し、負極に黒鉛等の炭素質材料を使用して、充電時にリチウムイオンを炭素質材料に吸蔵させ、放電時にこれらのリチウムイオンを負極から放出させることによって、充電と放電とが繰り返される。リチウムイオン二次電池に使用される負極材料としては、石油或いは石炭系の重質油から誘導されるMCMB（メソカーボンマイクロビーズ）やメソフェーズビッチの粉末のような、炭素原料又は樹脂を、炭素化或いは黒鉛化したものが使用されているが、必ずしも高い放電容量のものが得られていない。又、初期効率についても、天然黒鉛に比較すると高い値を示すが、満足のいく値ではない。

【0003】 これに対して、特開平5-251080号公報、特開平8-31422号公報、特開平9-63584号公報等に、炭素質材料中にホウ素化合物を添加す

ることによって、放電容量の向上、及び初期効率等についての改善を図ることが記載されている。例えば、特開平5-251080号公報では、炭素網面の間に、炭素原子に近い大きさのホウ素原子を有するホウ素化合物を入り込ませることによって、リチウムイオンをより多く吸蔵させることを可能とし、これにより二次電池の負極材料として適用した場合における放電容量の改善を図っている。しかし、この場合には、充放電を繰り返した場合にサイクル進行に伴って生じる放電容量の低下が比較的大きいといった課題がある。又、特開平8-31422号公報及び特開平9-63584号公報では、ホウ素化合物を炭素原料中に混合させた後、2400℃以上で黒鉛化することによって、リチウムイオン二次電池に適用した場合におけるリチウムの放電容量の向上、及び初期効率を改善させている。これらの操作によれば、確かにリチウムの放電容量が向上し、初期効率についても改善されるが、未だ充分なものとはいえない。

【0004】 ここで、上記で添加したホウ素化合物は、炭化・黒鉛化処理工程で揮散して、炭素質材料中には殆ど残らないが、上記したようにリチウムイオン二次電池の負極材とした場合の特性を向上させる。従って、以下、上記ホウ素化合物のような炭素原料に対する添加物による効果を、触媒黒鉛化の効果と呼び、又、このような添加物を黒鉛化触媒と呼ぶ。

【0005】 しかし、上記で使用するホウ素は、炭化・黒鉛化処理工程でその多くが揮散するものの、3000℃のような高温処理を施してもかなりの量がB、C或いは炭素との固溶体として残留して、重量当たりの放電容量を低下させる傾向があり、黒鉛化触媒として完全なものであるとは言い難かった。又、このように炭素以外の成分がかなりな量残留することによって、電解質等の分解が起こり、サイクル特性等に悪影響を及ぼす場合もあった。従って、従来例で用いられている炭素原料にホウ素化合物を添加した場合と比較して、高温処理を施した後の添加物による残留物が少なく、残留物による上記のような弊害がなく、且つ、リチウムイオン二次電池の負極材に用いた場合に、放電容量、初期効率等の改善が図られた優れた特性を有する黒鉛質結晶材料を得ることのできる炭素原料に添加する黒鉛化触媒の開発が望まれている。

【0006】 負極材の原料にアルミニウム化合物を使用した例としては、特開平8-106900号公報に、所定モル比のビッチ系炭素材と塩化アルミニウムを不活性雰囲気中で焼成し、炭化アルミニウムを形成させ、これにより放電容量の改善を施す試みがなされている。しかし、これは、アルミニウムによる触媒黒鉛化の効果を狙ったものではなく、又、放電時の電圧の平坦性等にも問題があった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 従って、本発明の目的

は、リチウムイオン二次電池の負極材とした場合に、炭素質よりも高密度で高容量であり、しかも放電電位が平坦であり、更にサイクル特性に優れた炭素質材料（黒鉛質結晶材料）の提供、該材料の製造方法、及び該材料を用いた優れた特性を有するリチウムイオン二次電池を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記目的は以下の本発明によって達成される。即ち、本発明は、ピッチ或いは樹脂、又は、それらの熱処理物からなる炭素質原料にアルミニウム化合物を添加し、更に炭化・黒鉛化処理をして得られる黒鉛化粉末からなるリチウムイオン二次電池負極用材料であって、上記黒鉛化粉末が、X線回折による結晶データで、 $d \leq 0.337 \text{ nm}$ 、 $L_c \geq 30 \text{ nm}$ 、 $L_a \geq 30 \text{ nm}$ の各値を示すことを特徴とするリチウムイオン二次電池負極用材料、該材料の製造方法、及び該材料を用いた優れた特性を有するリチウムイオン二次電池である。尚、リチウムイオン二次電池負極用材料を特定するための上記X線回折による測定値は、学振法に基づいて測定した値である。

【0009】

【発明の実施の形態】次に、好ましい実施の形態を挙げて本発明を更に詳細に説明する。本発明者らは、上記従来技術の課題を解決すべく、黒鉛化触媒になり得る材料について鋭意検討した結果、アルミニウム化合物が、先に説明した高い触媒黒鉛化の効果を示し、しかも2400°C程度以上の温度で揮発し易く、黒鉛化物中に残留する量が非常に少なく、黒鉛化触媒として非常に有効であることを見出して本発明に至った。更に、特に、優れた特性のリチウムイオン二次電池負極用材料とするためには、炭化・黒鉛化処理後の黒鉛化粉末におけるアルミニウムの存在比が、例えば、10重量%以下とできるだけ少なくなるようにすることが好ましいこともわかった。

【0010】以下、本発明のリチウムイオン二次電池負極用材料を構成する各材料について説明する。本発明のリチウムイオン二次電池負極用材料は、ピッチ或いは樹脂、又は、それらの熱処理物からなる炭素質原料にアルミニウム化合物を添加し、炭化・黒鉛化処理をして得られる黒鉛化粉末からなるが、この際に使用するピッチ或いは樹脂等の炭素質原料は、焼成によって黒鉛結晶性の発達し易いもの、換言すれば、易黒鉛化性の材料を用いることが好ましい。このようなものとしては、石油或いは石炭系の重質油から誘導されるピッチである、例えば、コールタールピッチ、石油ピッチ、或いは塩化ビニール樹脂を熱分解して得られたピッチ、更に、これらのピッチに水添を施したもの等が挙げられる。又、本発明において用いられるその他の炭素質原料としては、例えば、ポリイミド樹脂の粉末品、或いは、各種の樹脂をピッチ化したもの等が挙げられる。

【0011】本発明のリチウムイオン二次電池負極用材

料は、これらのピッチや樹脂等にアルミニウム化合物を添加し、これを炭化・黒鉛化処理をして得られるが、アルミニウム化合物を添加するのは、その最初の段階でもよいし、炭化・黒鉛化されるまでに行われる熱処理後等の段階で添加してもよい。又、アルミニウム化合物を添加する際の上記したピッチや樹脂等の炭素質原料の状態は、液状ピッチの状態でもよいし、ピッチを熱処理し、高分子化させた固体微粉末の状態でも、又、その微粉末を酸化処理した状態でもよい。更に、添加の方法としては、添加したアルミニウム化合物が、炭素質原料中にできるだけ良好に分散されるような方法を用いることが好ましい。例えば、単に固体状態で物理的混合するよりは、液状ピッチの状態でアルミニウム化合物を添加した方が容易に均一に分散できるので好ましい。しかし、本発明は、これに限定されるものではない。

【0012】又、ピッチや樹脂等の炭素質原料へ添加するアルミニウム化合物の添加量としては、例えば、炭素質原料の熱処理物等の炭素質原料に対してアルミニウム換算で0.1重量%以上30重量%以下になるように添加することが好ましい。即ち、添加するアルミニウムの量が0.1重量%以下では、黒鉛化した場合に触媒黒鉛化の効果が発現し難く、一方、30重量%を超える場合は、黒鉛化してリチウムイオン二次電池の負極として用いた場合に、リチウムイオンの吸蔵には関係のないアルミニウム元素が炭素質材料中に多く残留し易いため、黒鉛質材料の重量当たりの充放電容量が小さくなる傾向がある。

【0013】本発明で使用するピッチ等の炭素質原料に添加するアルミニウム化合物としては、例えば、酸化アルミニウム、珪酸アルミニウム等のような固体無機物質であっても、アルミニウムキレート化合物等のような液状有機物質であってもよい。本発明において、添加するアルミニウム化合物が固体無機物質である場合は、できるだけ微粒子のものをを用いることが好ましく、例えば、平均粒径50μm以下の微粒子状のアルミニウム化合物を用いるとよい。更に、放電容量の改善のために、PAN（ポリアクリロニトリル樹脂）等の窒素含有化合物や、窒化アルミニウム等の窒素アルミニウム化合物を、上記に挙げたアルミニウム化合物以外に加えてもよい。

【0014】又、本発明においては、上記のようなアルミニウム化合物を添加した炭素質原料を、炭化・黒鉛化処理する場合に、上記炭素質原料を、アスペクト比が1~2程度の範囲で、且つ、粒子径が200メッシュ以下となるように微粉碎しておくことが好ましい。又、その平均粒子径としては、50μm以下、好ましくは5~30μmの範囲となるように粉碎することが好ましい。この際に使用する粉碎機は、特に限定されないが、例えば、ジェットミル、ボールミル、攪拌ミル、高速回転ミル等の粉碎機を使用することができる。

【0015】アルミニウム化合物を添加した炭素質原料を

10

20

30

40

50

上記のように粉碎した後、炭化・黒鉛化処理するが、粉碎物のうちで融着する可能性のないものは、そのまま、炭化・黒鉛化される。もしも、炭化・黒鉛化処理の際に微粒子が融着する可能性がある場合は、微粉碎したアルミニウム化合物が添加された炭素原料を、空气中で常法によって酸化処理して不融化した後、炭化・黒鉛化して融着を生じないようにすることが好ましい。

【0016】次に、本発明のリチウムイオン二次電池負極用材料を形成する場合のアルミニウム化合物が添加された炭素原料の炭化・黒鉛化処理について説明する。本発明において行なうアルミニウム化合物が添加されたピッチ或いは樹脂等の炭素原料の炭化・黒鉛化処理としては、上記のようにして粉碎した炭素原料を、又は、粉碎後、酸化処理した炭素原料を、例えば、700℃～1200℃の温度で6時間以内の炭化処理を行った後、2400～3000℃の温度で6時間以内の黒鉛化処理を行って黒鉛化粉末を得ることが好ましい。上記の処理時間は、炭化或いは黒鉛化処理する装置により最適な時間を選択すればよい。又、不活性雰囲気中で炭化・黒鉛化をすることが好ましい。これらの炭化・黒鉛化処理は連続的に行うことができ、炭化・黒鉛化の各種条件及び装置は、従来公知の各種条件及び装置をそのまま使用できる。

【0017】上記のような炭化・黒鉛化処理を行なっても、アルミニウム化合物が添加された炭素原料の粒子形状に大きな変化を生じることはないが、添加したアルミニウム化合物は揮散してしまい、得られる黒鉛化粉末中には殆ど残留しない。その一方で、上記のようにして作成することによって、触媒黒鉛化の効果が炭素粉末に対して引き起こされて、得られる黒鉛化粉末（黒鉛質結晶材料）が、リチウムイオン二次電池の負極材とした場合に、炭素質よりも高密度で高容量であり、しかも放電電位が平坦であり、更にサイクル特性に優れたものとなる。

【0018】又、本発明のリチウムイオン二次電池負極用材料を、更に優れた特性のものとするためには、上記のようにして得られる黒鉛化粉末中におけるアルミニウムの存在比が、できるだけ少なくなるようにすることが好ましい。例えば、黒鉛化粉末中におけるアルミニウムの存在量が10重量%以下になるようにすることが好ましい。即ち、黒鉛化粉末中におけるアルミニウム量が10重量%よりも多い場合は、黒鉛化粉末中に残留するアルミニウムにより電解液の分解等が引き起こされて、サイクル特性に悪影響を及ぼす場合がある。

【0019】上記のようにしてアルミニウム化合物を添加した炭素質原料を炭化・黒鉛化処理して得られる黒鉛化粉末は、X線回折による結晶データで、 $d \leq 0.337 \text{ nm}$ 、 $L_c \geq 30 \text{ nm}$ 、 $L_a \geq 30 \text{ nm}$ を示す黒鉛質結晶材料となり易く、上記した優れた電池特性を有するものとなる。これは、一つには、アルミニウム化合物に

よる触媒黒鉛化作用により高結晶黒鉛部分が発達し、リチウムイオンをより多く吸蔵し得る構造になったものと考えられる。又、比表面積も $5.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下と小さいものが得られるので、電解液との反応性も低く、非可逆容量も比較的小さくなる。この結果、このような結晶性を有する黒鉛化粉末をリチウムイオン二次電池の負極材とすれば、炭素質よりも高密度で高容量であり、しかも放電電位が平坦であり、更にサイクル特性に優れたものが得られる。

【0020】本発明のリチウムイオン二次電池は、上記のような構成のリチウムイオン二次電池負極用材料を負極の構成材料としたことを特徴とし、他は従来公知のものから構成される。まず、電極板を形成する活物質は、少なくとも活物質と結着剤（バインダー）とからなる電極塗工液から形成される。負極の活物質として、上記した本発明のリチウムイオン二次電池負極用材料（黒鉛質結晶材料）を使用する。一方、正極の活物質としては、例えば、 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 等のリチウム酸化物、 TiS_2 、 MnO_2 、 MoO_3 、 V_2O_5 等のカルコゲン化合物のうちの一種、或いはこれらの複数を組み合わせて用いる。この結果、4ボルト程度の高い放電電圧のリチウムイオン二次電池が得られる。これらの活物質は、形成された塗工膜中に均一に分散されるようにすることが好ましい。このためには、正及び負の活物質として、1～100 μm の範囲の粒径を有する平均粒径が5～40 μm 程度、更に好ましくは10～25 μm 程度の粉体を用いるのが好ましい。

【0021】又、活物質層を形成する際に使用する結着剤としては、例えば、熱可塑性樹脂、即ち、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアクリル酸エステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリウレタン樹脂、セルロース樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリビニル樹脂、ふっ素系樹脂及びポリイミド樹脂等から適宜に選択して使用することができる。

【0022】上記のような材料からなる電極板を構成する活物質層は、以下のような方法によって作成される。まず、上記の材料から適宜に選択された結着剤と、微粉末の活物質とを適当な分散媒を用いて混練或いは分散溶解して、電極用の塗工液を作製する。次に、得られた塗工液を用いて、集電体上に塗工する。塗工する方法としては、例えば、グラビア、グラビアリバース、ダイコート及びブスライドコート等の方式を用いるとよい。その後、塗工した塗工液を乾燥させる乾燥工程を経て、集電体上に所望の膜厚の活物質層を形成して正及び負の電極板とする。この際、電極板に用いられる集電体としては、例えば、アルミニウム、銅等の金属箔が好ましい。又、金属箔の厚さとしては、10～30 μm 程度のものを用いることが好ましい。

【0023】以上のように作製した正極及び負極の電極板を用いて、リチウムイオン二次電池を作製する場合に

は、電解液として、溶質のリチウム塩を有機溶媒に溶かした非水電解液が用いられる。この際に使用される有機溶媒としては、環状エステル類、鎖状エステル類、環状エーテル類、鎖状エーテル類等が挙げられる。具体的には、例えば、環状エステル類としては、プロピレンカーボネート等を用いることができ、又、環状エーテル類としては、テトラヒドロフラン等を用いることができる。又、鎖状エーテル類としては、1, 2-ジメトキシエタン等を用いることができる。

【0024】又、上記の有機溶媒と共に非水電解液を形成する溶質のリチウム塩としては LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiCl 、 LiBr 等の無機リチウム塩、及び $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiOSO}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{LiOSO}_2\text{C}_2\text{F}_5$ 、 $\text{LiOSO}_2\text{C}_3\text{F}_7$ 、 $\text{LiOSO}_2\text{C}_4\text{F}_9$ 、 $\text{LiOSO}_2\text{C}_6\text{F}_{11}$ 、 $\text{LiOSO}_2\text{C}_8\text{F}_{13}$ 、 $\text{LiOSO}_2\text{C}_{10}\text{F}_{15}$ 等の有機リチウム塩等が用いられる。

【0025】

【実施例】次に、実施例及び比較例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。表1に、実施例及び比較例の黒鉛化粉末を得るための原料及び処理条件等をまとめて示した。又、表2に、得られた黒鉛化粉末のX線回折による測定値をまとめて示した。この際のX線回折による測定値は、学振法に基づいて測定した値である。

【0026】実施例1

まず、軟化点 105°C の減圧ビッチに対して、平均粒径 $6\mu\text{m}$ の酸化アルミニウム(Al_2O_3)を、アルミニウム換算で原料中に5.3重量%となるように添加し、圧力 $5\text{kg}/\text{cm}^2\cdot\text{G}$ で、 $17\text{Nm}^3/\text{ビッチkg}$ の窒素パブリック下、 400°C で5時間熱処理することによって、軟化点が 358°C である高軟化点ビッチを得た。次に、この酸化アルミニウムが添加された高軟化点ビッチを冷却して固化した後、冷却物を粉碎して平均粒径 $16\mu\text{m}$ の微粉末に調整し、更に、空気気流中において昇温速度 $4^\circ\text{C}/\text{分}$ で 130°C から 260°C まで昇温し、その状態で20分間保持して酸化処理を行って、本実施例で使用する微粉末状のアルミニウム化合物が添加された炭素原料を得た。次に、上記で得られた微粉末を、窒素雰囲気中、昇温速度 $200^\circ\text{C}/\text{時間}$ で 1000°C まで昇温し、1時間炭化処理した後、アルゴン雰囲気下において 3000°C で30分間の黒鉛化処理を行って黒鉛化粉末を得た。この黒鉛化粉末中に残留しているアルミニウムの量を測定したところ、2.1重量%であった。

【0027】実施例2

軟化点 110°C のコールタール系減圧ビッチに対して、珪酸アルミニウム(Al_2SiO_5)をアルミニウム換算で、原料中に3.3重量%となるように添加し、圧力 $5\text{kg}/\text{cm}^2\cdot\text{G}$ で、 $17\text{Nm}^3/\text{ビッチkg}$ の窒素パブリック下、 400°C で5時間熱処理することによって、軟化点 364°C の高軟化点ビッチを得た。次に、この酸

化アルミニウムが添加された高軟化点ビッチを冷却して固化した後、冷却物を粉碎して平均粒径 $25\mu\text{m}$ の微粉末に調整し、更に、空気気流中において昇温速度 $4^\circ\text{C}/\text{分}$ で 130°C から 260°C まで昇温し、その状態で20分間保持して酸化処理を行って、本実施例で使用する微粉末状のアルミニウム化合物が添加された炭素原料を得た。次に、上記で得られた珪酸アルミニウムが添加された微粉末状の炭素原料を、窒素雰囲気中、昇温速度 $200^\circ\text{C}/\text{時間}$ で 1000°C まで昇温し、1時間炭化処理した後、アルゴン雰囲気下において 3000°C で30分間の黒鉛化処理を行って黒鉛化粉末を得た。この黒鉛化粉末中に残留しているアルミニウムの量を測定したところ、1.2重量%であった。

【0028】実施例3

まず、塩化ビニール樹脂を常圧下、 600°C で2時間、熱処理して得られた熱処理物を冷却し、ジェットミルで平均粒径 $16\mu\text{m}$ に微粉碎した。次に、この微粉碎物100重量部に対して、平均粒径 $7\mu\text{m}$ の酸化アルミニウムを、アルミニウム換算で原料中に15.9重量%となるように添加した後、Vブレンダーで物理的に充分混合して、本実施例で使用する微粉末状のアルミニウム化合物が添加された炭素原料を得た。上記で得られた酸化アルミニウムが添加された微粉末状の炭素原料を、窒素雰囲気中、昇温速度 $200^\circ\text{C}/\text{時間}$ で 1000°C まで昇温し、1時間炭化処理した後、アルゴン雰囲気下において、 3000°C で30分間の黒鉛化処理を行って黒鉛化粉末を得た。この黒鉛化粉末中に残留しているアルミニウムの量を測定したところ、2.7重量%であった。

【0029】実施例4

まず、軟化点 105°C のコールタール系減圧ビッチを、圧力 $5\text{kg}/\text{cm}^2\cdot\text{G}$ で、 $17\text{Nm}^3/\text{ビッチkg}$ の窒素パブリック下、 400°C で5時間、熱処理することによって軟化点 363°C の高軟化点ビッチを得た。次に、この高軟化点ビッチを冷却して固化した後、冷却物を粉碎して平均粒径 $16\mu\text{m}$ の微粉末に調整し、更に、空気気流中において、昇温速度 $4^\circ\text{C}/\text{分}$ で、 130°C から 260°C まで昇温し、その状態で20分間保持して酸化処理を行った。次に、この酸化処理した微粉末状の炭素原料に対して、平均粒径 $5\mu\text{m}$ の酸化アルミニウムを、アルミニウム換算で原料中に5.5重量%となるように添加した後、ヘンシェルミキサーで物理的に充分に混合して、本実施例で使用するアルミニウム化合物が添加された炭素原料を得た。上記で得られた酸化アルミニウムが添加された微粉末状の炭素原料を、窒素雰囲気中、昇温速度 $200^\circ\text{C}/\text{時間}$ で 1000°C まで昇温し、1時間炭化処理した後、アルゴン雰囲気下において、 3000°C で30分間の黒鉛化処理を行って黒鉛化粉末を得た。この黒鉛化粉末中に残留しているアルミニウムの量を測定したところ、2.3重量%であった。

【0030】比較例1

軟化点105℃の減圧ピッチを、圧力5kg/cm²・Gで、17Nm³/ピッチkgの窒素バブリング下、400℃で5時間、熱処理することによって、軟化点364℃の高軟化点ピッチを得た。次に、この高軟化点ピッチを冷却し、冷却物を粉碎して平均粒径18μmの微粉末に調整した後、更に、空気気流中において昇温速度4℃/分で130℃から260℃まで昇温して、その状態で20分間保持して酸化処理を行って、本比較例で使用するアルミニウム化合物が添加されていない微粉末状の炭素原料を得た。次に、上記で得た微粉末状の炭素原料を、窒素雰囲気中で、昇温速度200℃/時間で1000℃まで昇温し、1時間炭化処理した後、アルゴン雰囲気下において3000℃で30分間の黒鉛化処理を行って*

*て黒鉛化粉末を得た。

【0031】比較例2

塩化ビニール樹脂を常圧下、600℃、2時間で熱処理した熱処理物を、ジェットミルで平均粒径18μmに微粉碎して、本比較例で使用するアルミニウム化合物が添加されていない微粉末状の炭素原料を得た。次に、上記で得た微粉末状の炭素原料を、窒素雰囲気中で、昇温速度200℃/時間で1000℃まで昇温し、1時間炭化処理した後、アルゴン雰囲気下において3000℃で30分間の黒鉛化処理を行って黒鉛化粉末を得た。

【0032】

【表1】

表1：実施例1～4及び比較例1、2の黒鉛化粉末の組成等

	炭素原料	添加物			酸化処理
		種類	添加量 アルミ換算 (重量%)	添加方法	
実施例1	コールタール系減圧ピッチ	酸化アルミ	5.3	ピッチ調製時に液状ピッチ内へ	有り
実施例2	コールタール系減圧ピッチ	硅酸アルミ	3.3	ピッチ調製時に液状ピッチ内へ	有り
実施例3	塩化ビニール樹脂の熱処理物	酸化アルミ	15.9	物理的混合	無し
実施例4	コールタール系減圧ピッチ	酸化アルミ	5.5	酸化処理後の粉体へ物理的混合	有り
比較例1	減圧ピッチ	無し	—	—	有り
比較例2	塩化ビニール樹脂の熱処理物	無し	—	—	無し

【0033】

※ ※【表2】

表2：実施例1～4及び比較例1、2の黒鉛化粉末の特性値

	X線回折結果			アルミニウムの残留量 (重量%)
	d (nm)	Lc (nm)	La (nm)	
実施例1	0.3358	> 100	> 100	2.1
実施例2	0.3356	> 100	> 100	1.2
実施例3	0.3362	75.3	89.2	2.7
実施例4	0.3365	82.7	97.4	2.8
比較例1	0.3375	28.0	53.7	—
比較例2	0.3373	72.0	> 100	—

【0034】電極材料としての評価

実施例1～4、比較例1及び2で得られた各炭素質微粉末95重量部と、5重量部のバインダー（ポリテトラフルオロエチレン：33重量%、アセチレンブラック：66重量%、界面活性剤：1重量%）とをよく混練し、直径13mmのペレット状に成形した後、これをニッケル

ネットに挟み込み、3.8t/cm²の圧力で圧着し、150℃で5時間真空乾燥して電極を作製した。そして、対極にリチウム箔を用い、電解液として、過塩素酸リチウムを1モル/リットルの濃度に溶解したエチレンカーボネートとジエチレンカーボネートとの等モル混合溶媒とを使用して夫々電池を作製した。上記で得られた

電池を用い、電流密度0.1mA/cm²の定電流充放電下で、電池の放電容量を測定し、その結果を表3に示した。表3より明らかなように、本発明のリチウムイオン二次電池負極用材料（黒鉛質結晶材料）は、比較例の材料と比べて充電容量と放電容量との差が少なく、非可逆容量の小さい、高い放電容量のものであることがわか

かった。又、充放電を繰り返した場合のサイクル特性についても、表3に示したように10回のサイクル後の特性変化が小さく、サイクル特性が良好であることがわかった。

【0035】

【表3】

表3：評価結果

	充電容量X (mAh/g)	放電容量Y (mAh/g)	初期効率Y Y/X (%)	10回目の 放電容量Y' (mAh/g)	サイクル特性 Y' / Y (%)
実施例1	374	345	92.2	328	95.1
実施例2	377	347	92.0	333	96.0
実施例3	371	337	90.8	324	96.1
実施例4	370	335	90.5	321	95.8
比較例1	349	310	88.8	291	93.9
比較例2	368	322	87.5	299	92.9

【0036】

【発明の効果】上記で説明したように、本発明によれば、放電電位が平坦で、サイクル特性に優れ、炭素質の※

※みから作製したものよりも、より高密度で高容量のリチウムイオン二次電池用材料として好適な特性を有する黒鉛質結晶材料が提供される。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷H01M 4/58
10/40

識別記号

FI

H01M 4/58
10/40

ターマコード(参考)

Z

(72)発明者 諸富 秀俊

東京都千代田区九段北四丁目1-3 アド
ケムコ株式会社内

(72)発明者 岡本 寛己

東京都千代田区九段北四丁目1-3 アド
ケムコ株式会社内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.